

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-072323

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

A61K 7/06
A61K 7/075
A61K 7/08
A61K 7/11

(21)Application number : 08-190623

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 19.07.1996

(72)Inventor : HAYAMA KAZUhide
KITANI YASUO
HIWATARI TOMOAKI

(30)Priority

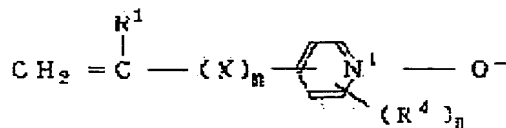
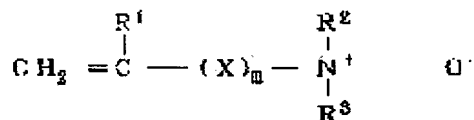
Priority number : 07204027
08163131Priority date : 19.07.1995
24.06.1996Priority country : JP
JP

(54) HAIR COSMETIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a hair cosmetic that has excellent adhesive property and compatibility with different base materials, good water solubility, and provides a film having excellent hair setting force and feeling by compounding a specific amine oxide-containing water-soluble resin.

SOLUTION: This hair cosmetic contains an amine oxide-containing water-soluble resin of weight-average molecular weight ranging from 5000 to 100,000 obtained by polymerizing (A) 15-100wt.% of hydrophilic monomers, including amine oxide-containing monomers, and (B) 85-0wt.% of hydrophobic monomers. Component (A) is preferably a compound of formula I (R¹ is H or methyl, R² and R³ are each an alkyl, an aryl or an arylalkyl; (m) is 0-1) or formula II (R⁴ is an alkyl, an aryl, etc.; (n) is 0-4). This amine oxide-containing water-soluble resin is added to shampoos, rinses, hair treatments, hair setting agents, permanent wave liquids, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3520674
[Date of registration]	13.02.2004
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2003-018314
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	18.09.2003
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-72323

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/06		A 6 1 K	7/06
	7/075			7/075
	7/08			7/08
	7/11			7/11

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平8-190623	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月19日	(72) 発明者	葉山 和秀 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 式会社四日市総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-204027	(72) 発明者	木谷 安生 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 式会社四日市総合研究所内
(32) 優先日	平7(1995) 7月19日	(72) 発明者	樋渡 智章 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 式会社四日市総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司
(31) 優先権主張番号	特願平8-163131		
(32) 優先日	平8(1996) 6月24日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 毛髪化粧料

(57) 【要約】

【課題】 セット力、コンディショニング力及び洗髪性に優れ、べとつきのない毛髪化粧料を提供する。

【解決手段】 重量平均分子量5,000~1,000,000の、アミノオキシド基含有水溶性樹脂を含有する毛髪化粧料。

【特許請求の範囲】

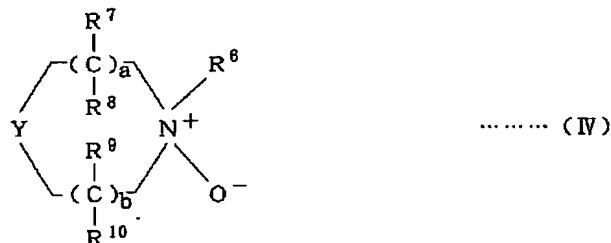
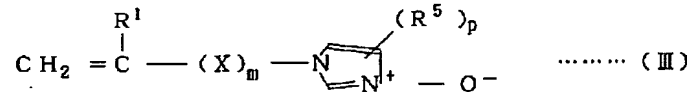
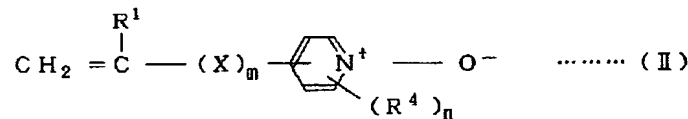
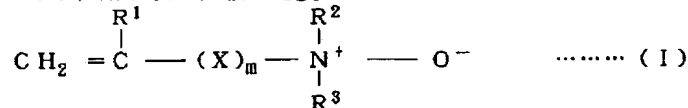
【請求項1】 重量平均分子量が5,000～1,000,000のアミノキシド基含有水溶性樹脂を含有する毛髪化粧料。

【請求項2】 該水溶性樹脂が、

(A) アミノキシド基含有単量体を含む、親水性単量体：15～100重量%

(B) 疎水性単量体：85～0重量%

を重合させて得られたものである、請求項1記載の毛髪



(式中、R¹ は水素原子又はメチル基を、R² とR³ は 30 同一又は異なってもよいC₁～C₂₄のアルキル基、C₆～C₂₄のアリール基、又はC₇～C₂₄のアリールアルキル基を、R⁴とR⁵はC₁～C₂₄のアルキル基、C₆～

化粧料。

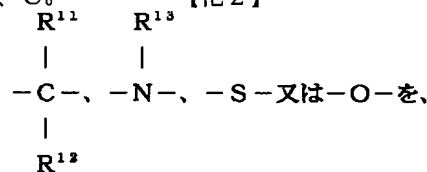
【請求項3】 (A)成分のアミノキシド基含有単量体が、アミノキシド基含有エチレン性不飽和単量体である、請求項2記載の毛髪化粧料。

【請求項4】 (A)成分のアミノキシド基含有単量体が、式(I)～(VI)から選ばれる、少なくとも1種の化合物である、請求項2記載の毛髪化粧料。

【化1】

C₂₄のアリール基、又はC₇～C₂₄のアリールアルキル基を、Xは2価の結合基を、mは0～1の整数を、nは0～4の整数を、pは0～3の整数を、Yは

【化2】



R¹

R⁶～R¹³の内少なくとも一つはCH₂=C-(X)_m-を、

他のR⁶～R¹³は水素原子又はC₁～C₂₄のアルキル基、C₆～C₂₄のアリール基、又はC₇～C₂₄のアリールアルキル基を、aとbは同一又は異なってもよい1～10の整数をそれぞれ示す。)

【請求項5】 該水溶性樹脂に供する全単量体中に占める、アミノキシド基含有単量体の割合が30重量%以上である、請求項2記載の毛髪化粧料。

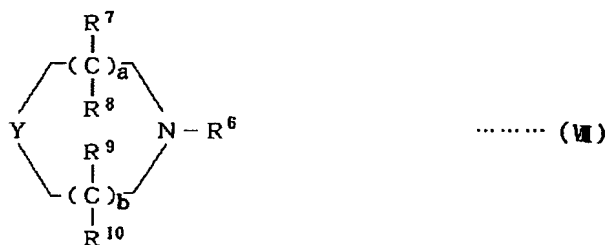
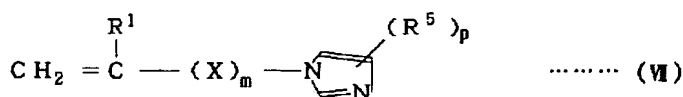
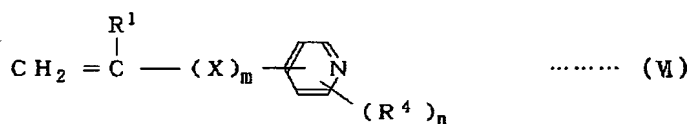
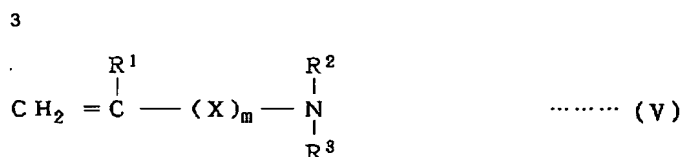
【請求項6】 該水溶性樹脂が、窒素含有前駆体単量体を含む単量体を重合した後、これをオキシ化すること

によって得られたものである、請求項1記載の毛髪化粧料。

【請求項7】 該窒素含有前駆体単量体が、エチレン性不飽和単量体である、請求項6記載の毛髪化粧料。

【請求項8】 該窒素含有前駆体単量体が、式(V)～(VIII)から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項6記載の毛髪化粧料。

【化3】



(式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 、 a 、 b 、 m 、 n 、 p 、 X 、 Y の定義は、前記式(I)～(IV)におけるのと同じである。)

【請求項9】 該水溶性樹脂に供する全単量体中に占める、窒素含有前駆体単量体の割合が30重量%以上である、請求項6記載の毛髪化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アミノオキシド基含有水溶性樹脂を含む毛髪化粧料に関する。本発明の毛髪化粧料は、髪への密着性、各種基材との相溶性に優れ、水溶性が良好であり、優れた毛髪のセット力及び風合いを有する皮膚を与える。

【0002】

【従来の技術】頭髪を樹脂で固定して所望の形状を付することは周知である。このような毛髪化粧用品用樹脂としては、ノニオン系、アニオン系及びカチオン系の樹脂が使用されている。ノニオン系樹脂としてはポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン等が使用されているが、ポリビニルピロリドンは湿度条件の影響を受けやすい。即ち吸湿前のフィルムは硬くてフレーキング現象を起こしやすいのに対し、高温多湿時には非常に柔軟となってブロッキング現象を起こし、毛髪が互いに固着してくし入れや、ブラッシングが不可能になる恐れがある。ポリビニルメチルエーテルにおいては、このような湿度による影響が更に著しい。

【0003】アニオン系樹脂としては、ビニルカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸等をイオン性基とし、これらビニルカルボン酸とスチレン、アクリル酸アルキルエステル等との共重合体が挙げられる。このアニオン系樹脂はノニオン系樹脂とは異なり湿度による影響

は受けにくい、頭髪と同じアニオン性であるため頭髪に対する親和性が弱い。また、一般にアニオン系樹脂の皮膚は硬く、整髪効果は高いが、逆にもろいため、フレーキング現象が起こるおそれがある。更に、アニオン性であることによりカチオン性物質の添加は制限され、洗髪時のリンス剤(カチオン性)等による固化現象も懸念される。

【0004】カチオン性樹脂は頭髪に対する親和性は前二者よりも大であるが、ノニオン系樹脂と同様に湿度による影響を受けやすい。また、カチオン性であることによる毒性や皮膚刺激性が懸念され、アニオン系物質の添加が制限され、洗髪時のシャンプー(アニオン性)による固化現象も問題である。また、洗髪により容易に除去しうること、毛髪化粧料の調製時に水で希釈しやすいこと、環境問題の点からアルコールフリーの毛髪化粧料が求められつつあること等の理由から、使用される樹脂は水溶性であることが好ましい。しかし一般に、樹脂の水溶性を上げるとセット力が低下するという問題があった。これらアニオン系樹脂、カチオン系樹脂、ノニオン系樹脂を含有する毛髪化粧料の欠点を改良するものとして、カルボキシベタイン部を親水基とする共重合体である両性イオンポリマーを用いることが提案されている。この両性イオンポリマーは、毛髪との親和性、及びセット力等の性能の面で優れた整髪用ポリマーとして知られており、三級アミン含有(メタ)アクリル酸エステル(以下、(メタ)アクリル酸とはアクリル酸とメタクリル酸を総称して表現する語句である。)系不飽和単量体(a)、炭素数が1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b)と炭素数が12～18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエ

ステル(c)との三元共重合体をハロゲン化酢酸塩で両性イオン化してなる両性イオンポリマーよりなる整髪用樹脂である(特開昭51-9732号公報、特開昭55-104209号公報参照のこと。)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この両性イオンポリマーは、各種化粧用基材、例えばアニオン系界面活性剤との相溶性が十分でない。特にジェルベース基材とは相溶性が悪い。

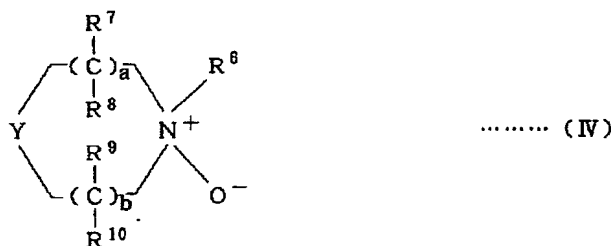
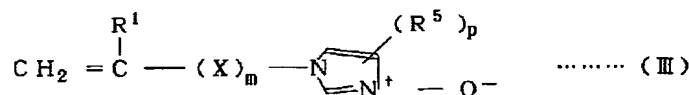
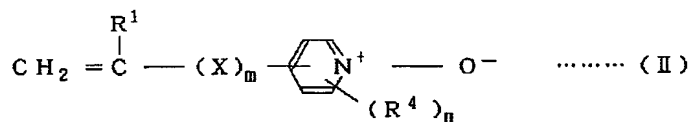
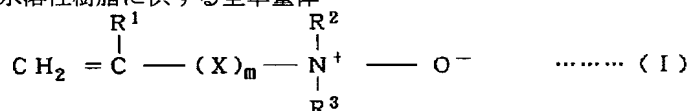
【0006】この様に、従来の樹脂は必ずしも全ての性能を満足しうるものではなかった。本発明は、従前の毛髪化粧用化粧材、特に両性イオンポリマーの問題点を解決するもので、毛髪化粧料を調製する際、水で希釈しにくい問題を解決し、更に、組成物として毛髪と塗布使用した場合、十分な洗髪性を有し、良好な整髪性を有する毛髪化粧料を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、重量平均分子量が5,000~1000,000のアミノキシド基含有水溶性樹脂を含有する毛髪化粧料を要旨とするものである。アミノキシド基含有樹脂は、

- (1). 1種類の、アミノキシド基含有単量体
- (2). 2種類以上の、アミノキシド基含有単量体
- (3). アミノキシド基含有単量体と、他の親水性単量体
- (4). (1)~(3)と疎水性単量体

のいずれかを重合または共重合させることにより得られる。好ましくは、本発明の水溶性樹脂に供する全単量体



【0011】(式中、R¹は水素原子又はメチル基を、R²とR³は同一又は異なっても良いC₁~C₂₄のアルキル基、C₆~C₂₄のアリール基、又はC₇~C₂₄の

に占める、アミノキシド基含有単量体の割合が、30重量%以上である。(4)の場合、疎水性単量体は、樹脂の水溶性を損なわない範囲で共重合させる。また、アミノキシド基含有単量体の代わりに、窒素含有前駆体単量体を用いて、これを重合又は共重合させた後にオキシド化する事によっても得られる。さらに、反応活性な官能基を持つ単量体を重合した後、該官能基と反応しうる活性基およびアミノキシド基を、併せ持つ化合物を反応させることによっても得られる。

【0008】本発明において、水溶性とは、アミノキシド基含有樹脂1重量部と脱イオン水99重量部とを60℃、2時間加熱攪拌し、冷却後1日室温に放置した後、水溶液が沈殿を形成することなく均一であり、この水溶液の1cm×1cmのセル中での655nmにおける透過率が、70%以上であるものをいう。

親水性単量体(A)：本発明に用いられるアミノキシド基含有水溶性樹脂は、その重合に供される親水性単量体(A)の30重量%以上がアミノキシド基含有単量体(a)であることが好ましく、アミノキシド基含有単量体(a)の親水性単量体(A)全体に占める割合が50重量%以上であるものがより好ましい。

【0009】アミノキシド基含有単量体(a)：

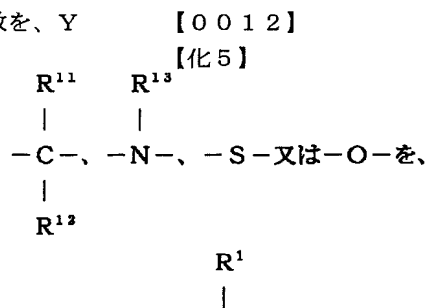
(a)成分のアミノキシド基含有単量体としては、例えば式(I)~(IV)で示される単量体が挙げられる。

【0010】

【化4】

アリールアルキル基を、R⁴とR⁵はC₁~C₂₄のアルキル基、C₆~C₂₄のアリール基、又はC₇~C₂₄のアリールアルキル基を、Xは2価の結合基を、mは0~1の

整数を、nは0～4の整数を、pは0～3の整数を、Yは



$\text{R}_6 \sim \text{R}_{13}$ の少くとも一つは $\text{CH}_2=\text{C}-(\text{X})_m-$ 、

他の $\text{R}_6 \sim \text{R}_{13}$ は水素原子又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ のアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$ のアリール基、又は $\text{C}_7 \sim \text{C}_{24}$ のアリールアルキル基を、aとbは同一又は異なってもよい1～10の整数をそれぞれ示す。)

一般式(I)で示される単量体には、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピオン酸ビニル、p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチルアミノエチルスチレン、p-ジエチルアミノメチルスチレン、p-ジエチルアミノエチルスチレン等のアミノオキシド化物、あるいは、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水クロトン酸等の不飽和基含有酸無水物と、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、アニリン等の酸無水物との反応活性基を含有した物との反応物、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体とN,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン等のエポキシ基との反応活性基を含有した物との反応物、等のアミノオキシド化物が例示される。また、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体とヒドロキシエチル-N,N-ジメチルアミノオキシドの様にエポキシ基と反応活性な基を含有したアミノオキシド含有物との生成物、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基含有単量体とヒドロキシエチル-N,N-ジメチルアミノオキシド等のイソシアネート基と反応活性な基を含有したアミノオキシド含有物との生成物が例示され

る。

【0013】一般式(II)で示される単量体には2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、4-メチル-5-ビニルピリジン、6-メチル-5-ビニルピリジン、2-メチル-4-ビニルピリジン、3-メチル-4-ビニルピリジン、2-ラウリル-5-ビニルピリジン、2-ラウリル-4-ビニルピリジン、2-(t-ブチル)-5-ビニルピリジン、2-(t-ブチル)-4-ビニルピリジン、等のアルキル、アリール、アルキルアリール基の付加物等のアミノオキシド化物が例示される。

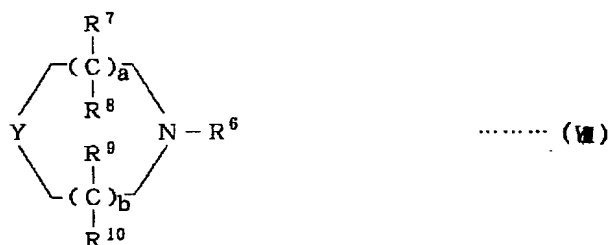
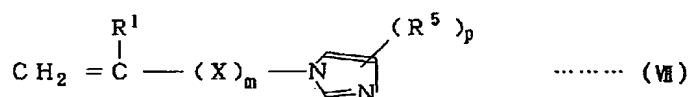
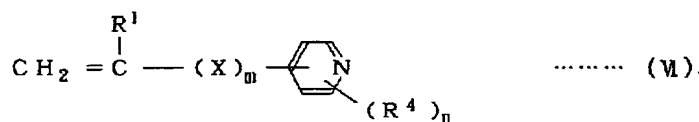
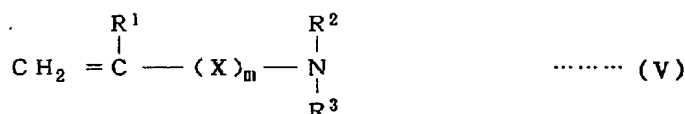
【0014】一般式(III)で示される単量体には1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、4-メチル-1-ビニルイミダゾール、5-メチル-1-ビニルイミダゾール、2-ラウリル-1-ビニルイミダゾール、4-(t-ブチル)-1-ビニルイミダゾール等のアミノオキシド化物が例示される。一般式(IV)で示される単量体には4-ビニルモルホリン、2-メチル-4-ビニルモルホリン、4-アリルモルホリン、1-ビニルピペリジン、4-メチル-4-ビニルピペリジン、2-ラウリル-1-ビニルピペラジン、2-メチルピペラジノエチルメタクリレート、等のアミノオキシド化物が例示される。

【0015】これらの中でも、一般式(I)で示される単量体が最も好ましく、特に一般式(I)の R^2 と R^3 が $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基であるものが最も好ましい。窒素含有前駆体単量体(b):オキシド化される前の窒素含有単量体としては、次式(V)～(VIII)の単量体が挙げられる。

【0016】
【化6】

9

10



20

【0017】(式中のR¹ ~ R¹⁰、a、b、m、n、p、X、Yの定義は、前記式(I) ~ (IV)におけるのと同じである。)

他の親水性単量体(c)：かかる親水性単量体としては、ノニオン性、アニオン性、カチオン性、又は同一分子中にアニオン及びカチオン両イオン性を有する両性の単量体がある。

【0018】そのような単量体のうち、ノニオン性単量体の具体例を挙げればヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリ(エチレングリコール/プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、N-ポリアルキレンオキシ(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリルアミドと炭素数2~4のアルキレンオキシドとから誘導される単量体、および(メタ)アクリロニトリル、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ビニルピロリドン、N-(メタ)アクリロイルモルフォリン、アクリルアミド等の親水性モノマーが例示される。

【0019】アニオン性単量体の具体例を挙げれば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸単量体；不飽和多塩基酸無水物(例えば無水コハク酸、無水フタル酸等)と、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート(例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等)とのハーフエステル；スチレンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート等のスルホン酸基を有する単量体；アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート等のリン酸基を有する単量体等が例示される。

【0020】これらのアニオン性不飽和単量体は、酸のまま若しくは部分中和又は完全中和して使用することができ、あるいは、酸のまま共重合に供してから部分中和又は完全中和することもできる。中和に使用する塩基物としては例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノ、ジ、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアミン化合物がある。

【0021】カチオン性単量体の具体例を挙げれば、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチルアミノエチルスチレン、p-ジエチルアミノメチルスチレン、p-ジエチルアミノエチルスチレン等を、カチオン化剤、例えば塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル類、ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸類、N-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-N、N、N-トリメチルアンモニウムクロリド等の第3級アミン銲酸塩のエピクロルヒドリン付加物、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等の無機塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸等でカチオン化したカチオン性単量体が例示される。

【0022】両性不飽和単量体の具体例を挙げれば、前述のカチオン性単量体を、変性化剤としてハロ酢酸ナト

50

リウム又はカリウム等の変性化剤を用いることにより両性イオン系単量体として使用することができる。

疎水性単量体 (B) : 疎水性単量体 (B) としては、C₁ ~ C₂₄ のアルコールの (メタ) アクリル酸アルキルエステル、スチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル、酢酸ビニル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等の疎水性ビニルモノマー、グリシジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸のフルオロアルキルエステル、ラジカル重合性不飽和基含有シリコンマクロモノマー等の不飽和基含有マクロモノマー等が例示される。

【0023】そして、上記炭素数 1 ~ 24 のアルコールの (メタ) アクリル酸エステルの例としては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸セカンダリーブチル、(メタ) アクリル酸ターシャリーブチル、(メタ) アクリル酸ペンチル、(メタ) アクリル酸セカンダリーペンチル、(メタ) アクリル酸 1-エチルプロピル、(メタ) アクリル酸 2-メチルブチル、(メタ) アクリル酸 イソペンチル、(メタ) アクリル酸ターシャリーペンチル、(メタ) アクリル酸 3-メチルブチル、(メタ) アクリル酸ネオペンチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸 2-メチルペンチル、(メタ) アクリル酸 4-メチルペンチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルブチル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ヘブチル、(メタ) アクリル酸 2-ヘブチル、(メタ) アクリル酸 3-ヘブチル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸 2-オクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸 3, 3, 5-トリメチルヘキシル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ウンデシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸セチル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸エイコシル、(メタ) アクリル酸ドコシル、(メタ) アクリル酸テトラコシル、(メタ) アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸ノルボルニル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸フェネチル等が例示される。

【0024】これらの中でも、C₁ ~ C₂₄ のアルコールの (メタ) アクリル酸エステル、とりわけ C₁ ~ C₁₈ のアルコールの (メタ) アクリル酸エステルが好ましい。

(A) (B) 成分の重合割合 : (B) 成分の疎水性単量体の好ましい使用量は、(B) 成分の疎水性の程度、得られたアミノオキシド基含有水溶性樹脂の用途・使用形

態により異なる。一般に、重合に供される単量体全体の 85 重量%以下で、且つ重合後の樹脂の水溶性が損なわれない範囲である。毛髪化粧料には大きく分けてセット用とコンディショニング用がある。

【0025】セット用樹脂として使用する場合、(A) 成分が 15 ~ 90 重量%、(B) 成分が 85 ~ 10 重量%の共重合体であることが好ましい。(A) 成分が 15 重量%未満では共重合体皮膜の平滑性および透明性が悪化し、水に難溶性となり、洗髪の際に洗浄除去が困難になる場合がある。また (A) 成分が 90 重量%を超えると、セット力が不十分になる場合がある。

【0026】セット用毛髪化粧料には、スプレー、ムース、ジェル等の形態がある。例えばスプレー用樹脂として使用する場合、好ましくは (A) 成分が 15 ~ 90 重量%、(B) 成分が 85 ~ 10 重量%、更に好ましくは (A) 成分が 30 ~ 80 重量%、(B) 成分が 70 ~ 20 重量%である。ムース用樹脂として使用する場合、溶媒として使用される水の割合が多いため、比較的親水性が高いことが要求され、好ましくは (A) 成分が 30 ~ 90 重量%、(B) 成分が 10 ~ 70 重量%、更に好ましくは (A) 成分が 40 ~ 80 重量%、(B) 成分が 60 ~ 20 重量%である。

【0027】ジェル用樹脂として使用場合は、ムースと同様に水の割合が多いため適度な親水性が求められること、またジェルベースとの親和性の点から、好ましくは (A) 成分が 40 ~ 90 重量%、(B) 成分が 60 ~ 10 重量%、更に好ましくは (A) 成分が 50 ~ 80 重量%、(B) 成分が 50 ~ 20 重量%である。一方、コンディショニング用樹脂として使用する場合、髪へのなめらかな感触や、洗浄による除去の容易さのために、親水性が高いことが要求され、好ましくは (A) 成分が 30 ~ 100 重量%、(B) 成分が 0 ~ 70 重量%、更に好ましくは (A) 成分が 50 ~ 100 重量%、(B) 成分が 0 ~ 50 重量%である。

【0028】重合方法 : 実際に、本発明のアミノオキシド基含有水溶性樹脂を製造する場合は、

①前記式 (V) ~ (VIII) で表わされる窒素含有前駆体単量体をオキシド化し、得られたアミノオキシド基含有単量体を重合又は共重合させる方法、

②前記式 (V) ~ (VIII) で表わされる窒素含有前駆体単量体を単独あるいは共重合させ、得られた窒素含有重合体をオキシド化する方法

③反応活性な官能基をもつ単量体を重合した後、当該官能基と反応し得る活性基及びアミノオキシド基を合せ持った物質を反応させる方法

等が採用できる。中でも②の方法が好ましい。

【0029】アミノオキシド基含有樹脂は、上記単量体成分を通常ラジカル重合開始剤の存在下に、溶液重合、バルク重合、懸濁重合等の公知の方法で重合させることにより得られる。特に溶液重合により好適に得ることが

出来る。また、重合溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の有機溶剤が単独または、2種以上を混合して使用される。

【0030】ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物等が用いられる。これらの重合開始剤は(A)(B)成分に対して、通常0.01~5重量%用いられる。重合は通常窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で30℃~120℃、好ましくは40℃~100℃で1~20時間の範囲で行われる。

【0031】オキシド化:例えば上記②の方法で、本発明に用いられるアミンオキシド基含有水溶性樹脂を製造する場合、単量体成分を重合させて得られた前駆体ポリマー溶液に、オキシド化剤を加えて20℃~100℃の範囲で0.1~100時間、好ましくは1~50時間オキシド化することによってアミンオキシド基含有水溶性樹脂が得られる。

【0032】オキシド化剤としては過酸化物又はオゾン等の酸化剤が用いられる。過酸化物は、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダ、過酢酸、メタクロ過安息香酸、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド等が挙げられるが、一般的には過酸化水素が、通常は水溶液の形で用いられる。オキシド化剤の使用量は前駆体ポリマー中に含まれるオキシド化可能な官能基に対して、0.2~3倍モル当量の割合で使用し、更に0.5~2倍モル当量使用するのがより好ましい。得られた樹脂溶液は、残存した過酸化物を未処理のまま毛髪化粧料に使用することもできるが、公知の方法で処理した後、使用することもできる。具体的には還元剤添加処理、イオン交換処理、活性炭処理、金属触媒による処理等があげられる。

【0033】得られた樹脂溶液はそのまま使用することもできるが、必要に応じて再沈殿、溶媒留去等の公知の方法でアミンオキシド基含有樹脂を単離して使用することも出来る。また、単離したアミンオキシド基含有樹脂は、必要ならば再沈殿や、溶剤洗浄、膜分離、吸着処理等によってさらに精製できる。この様にして得られる、本願発明の樹脂は重量平均分子量5,000~1,000,000、好ましくは10,000~500,000

0、更に好ましくは20,000~300,000である。一般に毛髪化粧料用に使用される樹脂は、セット用としては比較的分子量の小さいもの、コンディショニング用としては比較的分子量の大きいものが好まれるが、本願発明の樹脂についても同様で、セット用としては重量平均分子量5,000~300,000、コンディショニング用としては20,000~1,000,000のものが好ましい。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明に使用するアミンオキシド基含有水溶性樹脂は、毛髪化粧品用樹脂として、公知のシャンプー、リンス、トリートメント、セット剤、パーマメントウェーブ液等の毛髪化粧料中に、添加使用する。この時、従来使用されている公知のポリマーと併用使用してもよい。添加使用される毛髪化粧料は、液体、クリーム、エマルジョン、ゲル、ムース等いかなる形状でもよい。このアミンオキシド基含有水溶性樹脂の添加量は、毛髪化粧料の形態や目的、或いは併用するポリマーの種類や量によって異なるが、毛髪化粧料に対し、アミンオキシド基含有樹脂として0.01~10重量%の割合で添加することが好ましい。

【0035】1)セット商品に使用する場合

このセット商品とはエアゾールヘアスプレー、ポンプ式ヘアスプレー、フォーム状ヘアスプレー、ヘアミスト、セッローション、ヘアスタイリン、ヘアクリーム、ヘアオイル等の、水及び/又はエタノール、イソプロパノール等のアルコール類を溶媒とする公知の整髪料を含む。アミンオキシド基含有樹脂単独で、或いは慣用のカチオン性、アニオン性、ノニオン性、及び両性の公知のセット用ポリマーと併用して使用する。

【0036】例えば、泡沫状態で噴出可能な毛髪化粧料(ムース)として用いる場合の組成は、アミンオキシド基含有水溶性樹脂0.01~10重量%、公知のセット用ポリマー0~15重量%、ノニオン性界面活性剤0.1~5重量%、液化ガス3~25重量%及び水を主体とする水溶性溶媒60重量%~残余である。(但し、水は毛髪化粧料中、60重量%以上含有される)。

【0037】ジェルとして使用する場合の組成は、アミンオキシド基含有水溶性樹脂0.01~10重量%、公知のセット用ポリマー0~15重量%、ジェルベース0.1~3重量%、水72重量%~残余である。ヘアスプレーとして用いる場合の組成は、アミンオキシド基含有樹脂0.01~10重量%、公知のセット用ポリマー0~15重量%、溶剤30~80重量%、噴射剤10~70重量%である。併用しうる公知のセット用ポリマーとして、カチオン性ポリマーでは、例えばヒドロキシセルロースとグリシジルトリメチルアンモニウムクロライドとのエーテル(商品名:レオガードG(ライオン社製)、商品名:ポリマーJR-30M-125及び同-400(ユニオンカーバイド社製))、ビニルピロリド

ンジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体の4級化物(商品名:GAFQUAT 734及び755(GAF社製))、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体(商品名:MERQUAT 100(メルク社製))、ジメチルジアリルアンモニウムクロライドアクリロアמיד共重合体(商品名:MERQUAT 550(メルク社製))等が挙げられる。

【0038】アニオン性ポリマーでは、例えば、(メタ)アクリル酸とメタクリル酸アルキルとの共重合体(商品名:ダイヤホールド(三菱化学(株)社製)、商品名:プラスサイズ(互応化学社製))、マレイン酸モノアルキルエステルとメチルビニルエーテル共重合体(商品名:GANTREZ(ISP社製))等が挙げられる。

【0039】ノニオン性ポリマーでは、例えば、ポリビニルピロリドン重合体(商品名:PVP(ISP社製))ビニルピロリドンと酢酸ビニル共重合体(商品名:LUVISKOL(BASF社製))等が挙げられる。両性ポリマーでは、例えば、メタクリル酸エステル共重合体(商品名:ユカフォーマーAM-75W(三菱化学(株)社製))等が挙げられる。

【0040】ムースに使用できるノニオン性界面活性剤としては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、脂肪酸アルカノールアミド等が挙げられる。

【0041】また、スプレー又はムースに使用できる噴射剤としては、液化石油ガス、ジメチルエーテル、ハロゲン化炭化水素等の液化ガス及び空気、二酸化炭素ガス、窒素ガス等の圧縮ガス等がある。

2) コンディショニング機能付与商品に使用する場合
コンディショニング機能の付与を目的とする毛髪化粧品は、シャンプー、リンス、パーマネント液等の、溶媒が水及び/又はエタノール、イソプロパノール等のアルコール類である毛髪化粧品、又はヘアトリートメント等の、溶媒が水及び(又は)エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、又はアルコール類及び/又は沸点50℃〜300℃である炭化水素類からなる毛髪化粧品がある。前述のセット商品と同様にアミンオキシド基含有樹脂単独で、または慣用のカチオン性、アニオン性、ノニオン性、及び両性の公知のコンディショニング用ポリマーと併用して使用する。

【0042】例えば、シャンプーとして使用する場合、公知のアニオン性、両性またはノニオン性の界面活性剤基材に、アミンオキシド基含有水溶性樹脂を添加使用する。界面活性剤基材の例を挙げると、アニオン性界面活性剤としては、N-ココノイル-N-メチル-β-アラ

ニンナトリウム、N-ミリストイル-N-メチル-β-アラニンナトリウム等のN-脂肪酸アシル-N-メチル-β-アラニン塩などが、両性界面活性剤基材としては、ココアシドプロピルベタイン、ジメチルラウリルベタイン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ラウリルベタイン、シクロヘキシルラウリルアミンオキシド、ジメチルラウリルアミンオキシド、ビス(2-ヒドロキシエチル)ラウリルアミンオキシドなどが、またノニオン性界面活性剤基材としては、ステアリン酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、などが挙げられる。

【0043】リンスとして使用する場合は、公知のカチオン性界面活性剤にアミンオキシド基含有水溶性樹脂を添加使用する。カチオン性界面活性剤基材の例を挙げると、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムなどである。パーマネント液として使用する場合は、公知の臭素酸塩類、過ホウ素酸類等の酸化剤、及びチオグリコール酸及びその塩、システイン等の還元剤に、アミンオキシド基含有水溶性樹脂を添加使用する。

【0044】ヘアトリートメントとして使用する場合には、公知のカチオン性界面活性剤基材、及び/又はカチオン性ポリペプチド、カチオン性セルロース、カチオン性ポリシロキサンなどのカチオン化ポリマーと併用または代換してアミンオキシド基含有水溶性樹脂を添加使用する。カチオン性界面活性剤基材としては、例えばリンス用に使用できるとして例示したものが、ヘアトリートメントにも使用できる。

【0045】任意成分:セット商品及びコンディショニング機能付与商品のいずれの場合も、前述した各種成分の他に、必要に応じて、本発明の効果に影響のない範囲で、他の任意成分を配合しても良い。任意成分としては、例えば、流動パラフィン、ワセリン、固形パラフィン、スクワラン、オレフィンオリゴマーなどの炭化水素類、エタノール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール等の直鎖アルコール;モノステアリルグリセリンエーテル、2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の分枝アルコール等のアルコール類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン(ベヘニル)酸、オレイン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、トール酸、ラノリン脂肪酸、イソステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、γ-リノレン酸、エイコサペンタエン酸等の高級脂肪酸類およびその誘導体、

【0046】カラギーナン、ペクチン、カンテン、クインシード（マルメロ）、アルゲコロイド（カッソウエキス）、デンプン（コメ、トウモロコシ、パレイショ、コムギ）、グリチルリチン酸等の植物系高分子；キサンタンガム、デキストラン、プルラン等の微生物系高分子；コラーゲン、ゼラチン等の動物系高分子などの天然水溶性高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）、結晶セルロース、セルロース末等のセルロース系高分子；アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系高分子などの半合成水溶性高分子、

【0047】ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー（カーボポール）等のビニル系高分子；ポリエチレングリコール 20, 000, 4, 000, 000, 600, 000等のポリオキシエチレン系高分子；ポリエチレンイミンなどの合成水溶性高分子、ベントナイト、ケイ酸 A1Mg（ビーガム）、ラボナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等の無機の水溶性高分子、揮発性シリコーン油、シリコーン樹脂、シリコーンガム、アルキル変性シリコーン等のシリコーン類、N-ラウリル-L-グルタミン酸モノナトリウム、N-ヤシ油脂肪酸-L-グルタミン酸モノトリエタノールアミン、N-ミリスチル酸アシル-L-グルタミン酸モノナトリウム、N-混合脂肪酸アシル-L-グルタミン酸モノナトリウム等のN-脂肪酸アシル-L-グルタミン酸塩、

【0048】ラウリン酸メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム等のN-脂肪酸-N-メチルタウリン塩、ラウロイルサルコシンナトリウム、ココイルサルコシンナトリウム等のN-脂肪酸サルコシン縮合物の塩、アシルサルコシンナトリウム、アシルグルタミン酸塩、アシル-β-アラニンナトリウム、アシルタウレート、ラウリル硫酸塩、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等の界面活性剤、

【0049】1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジフォスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジフォスホン酸四ナトリウム塩、エデト酸二ナトリウム、エデト酸三ナトリウム、エデト酸四ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、グルコン酸等の金属イオン封鎖剤、3-(4'-メチルベンジリデン)-d, 1-カンファー、3-ベンジリデン-d, 1-カンファー、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチルエステル、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、2, 2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-

オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニルベンゾトリアゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、4-メトキシ-4'-t-ブチルジベンゾイルメタン、5-(3, 3-ジメチル-2-ノルボルニリデン)-3-ペンタン-2-オン、安息香酸系、アントラニル酸系、サリチル酸系、桂皮酸系、ベンゾフェノン系等、各種紫外線吸収剤、

【0050】グリセリルモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等の乳化剤、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、グリセリン、1, 3-ブチレングリコール、マルチトール、ソルビトール、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、アテロコラーゲン、コレステリル-1, 2-ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸塩、d, 1-ピロリドンカルボン酸塩、短鎖可溶性コラーゲン等の保湿剤、ヒノキチオール、ヘキサクロロフェン、ベンザルコニウムクロリド、トリクロロカルバニリド及びピチオノール等の抗菌剤、塩化カルプロニウム等の血管拡張剤、メントール類等の清涼感付与剤、ニコチン酸ベンジル等の刺激感付与剤、ビタミンA、B、C、D、E等のビタミン類、グルコン酸クロルヘキシジン、イソプロピルメチルフェノール、パラオキシ安息香酸エステル等の殺菌防腐剤、

【0051】タンパク加水分解物、アミノ酸、植物抽出エキス、EDTA-Na等のキレート化剤、コハク酸、コハク酸ナトリウム、トリエタノールアミン等のpH調整剤、増泡剤、発泡剤、泡安定剤、エアゾール製品の場合は液化石油ガス、ジメチルエーテル等の噴射剤、金属イオン捕獲剤、防黴剤、殺菌剤、乳濁剤、コンディショニング剤、増粘剤、酸化防止剤、可溶化剤、ロジン、ハイドロトロップ、養毛剤、生薬、色素、香料、等が挙げられる。

【0052】

【実施例】以下、実施例を挙げて、更に本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

製造例 1

環流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管及び攪拌装置付きの反応器にN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート70重量部、N-ビニルピロリドン20重量部、t-ブチルメタクリレート10重量部、及び無水エタノール150重量部を入れ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6重量部を仕込み、窒素雰囲気下80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。次に、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートと当モルの過酸化水素の31%水溶液を滴下ロートにて重合溶液に1時間で滴下し、さらに20時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシ化を行った。オキ

サイド化反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。得たポリマーを「P-1」とする。尚、得たポリマー重量平均分子量は110,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノキシド基の生成を確認した。

【0053】製造例2

製造例1と同様な反応器にN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート30重量部、ステアリルメタクリレート70重量部、及び無水エタノール150重量部を入れ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6重量部を仕込み、窒素雰囲気下80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。

【0054】次に、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの当モルの過酸化水素31%水溶液を1時間で滴下し、更に20時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシド化を行った。オキシド化反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。得たポリマーを「P-2」とする。尚、得たポリマーの重量平均分子量は100,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノキシド基の生成を確認した。

【0055】製造例3

製造例1と同様な反応器にN,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド40重量部、メチルメタクリレート30重量部、t-ブチルメタクリレート25重量部、ポリシロキサンFM07215重量部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6重量部、及び無水エタノール150重量部を加え窒素雰囲気下80℃で加熱還流し更に10時間重合を行った。

【0056】次に、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドの1.2倍モルの過酸化水素の31%水溶液を滴下ロートにて重合溶液に1時間で滴下し、さらに10時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシド化を行った。オキシド化反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。得たポリマーを「P-3」とする。尚、得たポリマーの重量平均分子量は80,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノキシド基の生成を確認した。

【0057】製造例4

製造例1と同様な反応器にN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート50重量部、t-ブチルメタクリレート50重量部、及び無水エタノール150重量部を入れ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6重量部を仕込み、窒素雰囲気下、40分で80℃に昇温し、80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。

【0058】次に、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの当モルの過酸化水素31%水溶液を1時間で滴下し、さらに20時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシド化を行った。オキシド化

反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。得たポリマーを「P-4」とする。尚、得たポリマーの重量平均分子量は100,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノキシド基の生成を確認した。

【0059】製造例5

製造例1と同様な反応器にN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート100重量部、及び無水エタノール150重量部を入れ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を仕込み、窒素雰囲気下、40分で80℃に昇温し、80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。

【0060】次に、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの1.2倍モルの過酸化水素31%水溶液を1時間で滴下し、さらに20時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシド化を行った。オキシド化反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。得たポリマーを「P-5」とする。尚、得たポリマーの重量平均分子量は200,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノキシド基の生成を確認した。

【0061】製造例6

製造例1と同様な反応器にN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート80重量部、ブチルメタクリレート20重量部、及び無水エタノール150重量部を入れ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6重量部を仕込み、窒素雰囲気下、80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。

【0062】次に、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの0.5倍モルの過酸化水素31%水溶液を1時間で滴下し、さらに20時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシド化を行った。オキシド化反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。得たポリマーを「P-6」とする。尚、得たポリマーの重量平均分子量は110,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノキシド基の生成を確認した。

【0063】製造例7

製造例1と同様な反応器にN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート45重量部、オクチルメタクリレート35重量部、ブチルメタクリレート20重量部、及び無水エタノール150重量部を入れ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6重量部を仕込み、窒素置換下、80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。

【0064】次に、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの0.5倍モルの過酸化水素31%水溶液を1時間で滴下し、さらに20時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシド化を行った。次に、あらかじめ用意しておいたモノクロル酢酸の水酸化カリウム中和物を、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリ

レート0.5倍モル量、滴下ロートにてフラスコに滴下した。さらに窒素雰囲気下にて20時間80℃に保って両性化反応を行った。反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。得たポリマーを「P-7」とする。尚、得たポリマーの重量平均分子量は110,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノオキシド基の生成を確認した。

【0065】製造例8

製造例1と同様な反応器にN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート80重量部、ステアリルアクリレート20重量部、及び無水エタノール150重量部を入れ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1.0重量部を仕込み、窒素雰囲気下、80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。次に、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの1.5倍モルの過酸化水素31%水溶液を1時間で滴下し、さらに20時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシド化を行った。オキシド化反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。得たポリマーを「P-8」とする。尚、得たポリマーの重量平均分子量は50,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノオキシド基の生成を確認した。

【0066】製造例9

製造例1と同様な反応器にN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート5重量部、ステアリルメタクリレート80重量部、エチルメタクリレート15重量部、及びブタノール150重量部を入れ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6重量部を仕込み、窒素雰囲気下、80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。次に、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの1.0倍モルの過酸化水素31%水溶液を1時間で滴下し、さらに20時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシド化を行った。オキシド化反応の終了は、反

応液のアミン価測定により確認した。得たポリマーを「P-9」とする。尚、得たポリマーの重量平均分子量は150,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノオキシド基の生成を確認した。

【0067】製造例10

製造例1と同様な反応器にN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート20重量部、ラウリルメタクリレート30重量部、メタクリル酸フルオロアルキル（商品名「ライトエステルFM-108」共栄社化学株式会社製）50重量部及びブタノール150重量部を入れ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6重量部を仕込み、窒素雰囲気下、80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。

【0068】次に、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの1.2倍モルの過酸化水素31%水溶液を1時間で滴下し、さらに20時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシド化を行った。オキシド化反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。得たポリマーを「P-10」とする。尚、得たポリマーの重量平均分子量は100,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノオキシド基の生成を確認した。

【0069】製造例1～10にて得られた「P-1」～「P-10」の水溶性を測定し、結果を表1にまとめた。測定方法と評価基準は、下記の通りである。

<水溶性>ポリマー1重量部と脱イオン水99重量部と60℃で2時間加熱攪拌し、冷却後1日放置した水溶液の、1cm×1cmセル中での655nmの波長における透過率が70～100%：○、30～70%：△、0～30%：×とする。

【0070】

【表1】
表1

ポリマー	水 溶 性
P-1	○
P-2	○
P-3	○
P-4	○
P-5	○
P-6	○
P-7	○
P-8	○
P-9	× (沈殿形成)
P-10	× (沈殿形成)

【0071】実施例1

次のシャンプー組成物を調製した。
(重量%)

23		24
ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム (3EO付加物)		16%
ラウロイルジエタノールアミド		2%
「P-1」		1.5%
香料		0.2%
防腐剤		0.1%
色素		微量
純水		バランス

100%

【0072】この組成物をシャンプーとして使用したところ、洗髪後の毛髪は容易に櫛通しをすることができ、乾燥後の毛髪は優れた光沢と艶を有し、なめらかな感触で容易に櫛通しをすることができた。また、シャンプーを繰り返しても、べとつき等の悪い影響はなかった。また、「P-4」「P-5」「P-6」「P-8」のポリマーを用いた組成物でも上記と同様な結果が得られた。

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	(重量%)	1.5%
セタノール		2%
「P-2」		1.5%
香料		0.2%
純水		バランス

100%

【0075】この組成物をリンスに使用したところ、リンス後の毛髪は容易に櫛通しをすることができ、乾燥後の毛髪は優れた光沢と艶を有し、なめらかな感触で容易に櫛通しをすることができた。また、リンスを繰り返しても、べとつき等の悪い影響はなかった。また、「P-1」「P-3」「P-4」「P-5」「P-6」「P-8」のポリマーを用いた組成物でも上記と同様な結果が得られた。

希釈原液	(重量%)	
「P-2」		4%
無水エタノール		46%

50%

液化石油ガス (3kg/cm² G, 20℃) 50%

【0078】この組成物を毛髪にスプレー塗布して使用したところ、毛髪に対して優れたセット保持力を与え、更に、毛髪に優れた光沢と艶、及びなめらかな感触を与えた。また、「P-1」「P-3」「P-4」「P-6」「P-7」「P-8」のポリマーを用いた組成物でも上記と同様な結果が得られた。

【0079】比較例 3

希釈原液	(重量%)	
「P-3」		2%
カルボキシベタイン型両性ポリマー		
(商品名「コフォ-AM-75R 205S」三菱化学社製)		2%
ポリオキシエチレンセチルエーテル (10EO付加物)		0.3%

【0073】比較例 1

「P-9」「P-10」を用いて実施例 1 と同様な組成物をシャンプーとして使用したところ、水に溶解しにくい為、乾燥後の毛髪は光沢、艶、なめらかな感触が無く、櫛通しも悪かった。

【0074】実験例 2

次のリンス組成物を調製した。

【0076】比較例 2

「P-9」「P-10」を用いて実施例 2 と同様な組成物をリンスとして使用したところ、水に溶解しにくい為、乾燥後の毛髪は光沢、艶、なめらかな感触が無く、櫛通しも悪かった。

【0077】実施例 3

次の希釈原液をスプレー缶に入れ、液化石油ガスを充填することにより、ヘアスプレー組成物を調製した。

「P-9」「P-10」を用いて実施例 3 と同様な組成物をスプレー塗布して使用したところ、毛髪に対してセット保持力が弱く、更に、塗布後の毛髪は光沢、艶、なめらかな感触を与えなかった。

【0080】実施例 4

実施例 3 と同様にして、フォーム状エアゾール組成物を調製した。

25

ポリオキシエチレンセチルエーテル (2EO付加物)
純水

26

0.1%
バランス (83.6%)

液化石油ガス (3kg/cm² G, 20℃)

88%
12%

【0081】この組成物を毛髪にスプレー塗布して使用したところ、実施例3と同様の優れた結果が得られた。また、「P-1」「P-2」「P-4」「P-6」「P-7」「P-8」のポリマーを用いた組成物でも上記と同様な結果が得られた。

「P-9」「P-10」を用いて実施例4と同様な組成物をスプレー塗布して使用したところ、水への溶解性が悪い、セット保持力は評価できず、また毛髪は光沢、艶、なめらかな感触を与えなかった。

【0082】比較例4

「P-4」
純水
無水エタノール

10 【0083】実施例5
次のセットローション組成物を調製した。
(重量%)
3%
60%
バランス (37%)

【0084】この組成物を毛髪に塗布使用したところ、実施例4同様の優れた結果が得られた。また、「P-1」「P-2」「P-3」「P-6」「P-7」「P-8」のポリマーを用いた組成物でも上記と同様な結果が得られた。

100%
「P-9」「P-10」を用いて実施例5と同様な組成物をセットローションとして使用したところ、毛髪に対してセット保持力が弱く、更に、毛髪は光沢、艶、なめらかな感触を与えなかった。

【0085】比較例5

「P-4」
ジェルベース (商品名「カーボボール940」B. F. Goodrich Chemical社製)
純水

20 【0086】実施例6
次のジェル組成物を調製した。
(重量%)
2%
0.5%
バランス (97.5%)

【0087】この組成物を毛髪にジェルとして使用したところ、毛髪に対して優れたセット保持力を与え、更に、毛髪に優れた光沢と艶、及びなめらかな感触を与えた。また、このジェル組成物の塗布使用と洗髪を繰り返した場合、べとつき、蓄積等による違和感等の悪い影響はなかった。また、「P-1」「P-2」「P-3」「P-6」「P-7」「P-8」のポリマーを用いた組成物でも上記と同様な結果が得られた。

100%
え、窒素置換下80℃で還流加熱して4時間重合を行った。

【0088】比較例6

「P-9」「P-10」を用いて実施例6と同様な組成物をジェルとして使用したところ、水への溶解性が悪い、ため、セット保持力は評価できず、また毛髪は光沢、艶、なめらかな感触を与えなかった。

【0090】次にモノクロル酢酸54重量部をエタノール110重量部に溶かした溶液にシクロヘキシルアミン56重量部を加え、モノクロル酢酸を中和後、この溶液を滴下ロートにてフラスコに滴下した。さらに窒素気流下にて4時間80℃に保って両性化反応を行わせ樹脂含有率50重量部の高粘稠溶液を得た。得られたポリマーの水溶性を製造例1~10と同様の方法で測定したところ、透過率は70%以上と良好であった。

【0089】比較例7

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素置換ガラス管及び攪拌装置を取付けた5つ口フラスコにN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート90重量部、ブチルメタクリレート70重量部、ラウリルメタクリレート40重量部、及びエチルアルコール200重量部を入れ、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル1.2重量部を加

40 【0091】この高粘稠溶液4重量%、ジェルベース0.5重量%、純水バランス量 (95.5重量%) よりなる毛髪用ジェルを調製し、実施例6のものと同様に評価した。結果を表2に示す。なお、評価法は次の通りである。

【0092】(1) セット力
長さ23cmの毛髪束2.0gをジェル組成物に浸漬後引き出し、軽く絞り、直径1cmのロッドに巻き付け乾燥させた後、ロッドから取り出して、カールしたものを得た。この毛束を予め20℃、80%湿度で3時間かけ

て調湿してある恒温恒湿機内に30分間垂直に吊るした後の毛束の伸び具合からセット力を評価した。

○=殆ど変化無し。

△=やや伸びが見られる。

×=明らかに伸びが認められる。

(2) 透過率

ジェル組成物の1cm×1cmセル中での655nmの

波長における透過率を測定した。

(3) 強度

ジェル組成物の粘度を、B8H型粘度計を用いて、ローターはNo. 6、回転数は10rpm、20rpmにて測定した。

【0093】

【表2】

表 2

	セット力	透過率
		(%)
実施例6	○	90
比較例7	△	5

表2より、本願発明のジェル組成物の方が、従来の両性イオン性ポリマーを使用したジェル組成物より、透過率が高いことが分かる。これは本願発明のアミノキシド基含有水溶性樹脂は、従来の両性イオン性ポリマーより、ジェルベース（化粧品基材）との相溶性が高く、ジェル組成物にしたときに濁りを生じないからである。

【0094】

【発明の効果】本発明は、毛髪への密着性に優れ、良好なセット力又はコンディショニング効果と風合を有する、ヘアースプレー、ムース、セットローション、ジェル等、各種の毛髪化粧料を提供することができる。